

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①⑪ N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 816 951**

②① N° d'enregistrement national : **00 15016**

⑤① Int Cl<sup>7</sup> : C 09 D 183/10, B 05 D 5/08, C 09 J 7/00

①②

**DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

②② Date de dépôt : 21.11.00.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 24.05.02 Bulletin 02/21.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑥① Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : RHODIA CHIMIE — FR.

⑦② Inventeur(s) : FRANCES JEAN MARC.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : RHODIA SERVICES.

⑤④ COMPOSITIONS A BASE DE SILICONES FONCTIONNALISEES DURCISSABLES SOUS IRRADIATION ET  
REVETEMENTS ANTI-ADHERENTS OBTENUS A PARTIR DE CES COMPOSITIONS.

⑤⑦ L'invention concerne un revêtement silicone, durcis-  
sable sous irradiation, comprenant (a) au moins un polyor-  
ganosiloxane liquide A ayant une viscosité d'environ 10 à  
10000 mPa. s à 25 °C et porteur d'une fonction Fa réticula-  
ble/ polymérisable sur au moins un motif M et/ ou T, et/ ou  
d'au moins une fonction Fa réticulable/ polymérisable sur au  
moins un motif D, (b) au moins un polyorganosiloxane li-  
néaire liquide B ayant une viscosité d'environ 10 à 10000  
mPa. s à 25 °C et porteur d'au moins 2 fonctions Fb réticu-  
lables et/ ou polymérisables sur au moins un motif M, (c) et  
un photoamorceur cationique de type borate d'onium.

FR 2 816 951 - A1



Compositions à base de silicones fonctionnalisées durcissables sous irradiation et revêtements anti-adhérents obtenus à partir de ces compositions.

5 La présente invention concerne de nouvelles compositions silicones durcissables sous irradiation UV et/ou faisceau d'électrons. Plus précisément, l'invention a pour objet de nouvelles compositions pour revêtements à base d'un mélange de polyorganosiloxanes A porteurs de fonctions sur les motifs D et T et de polyorganosiloxanes B porteurs de fonctions sur les motifs M; ces  
10 fonctions étant réticulables et/ou polymérisables sous irradiation UV ou faisceau d'électrons. Ces mélanges sont efficacement réticulés et/ou polymérisés sous irradiation en présence de photoinitiateurs cationiques compatibles et sont particulièrement adaptés pour leur utilisation dans le domaine des supports papiers anti-adhérents.

15

Il est connu d'utiliser des compositions silicones durcissables pour rendre des surfaces non-adhérentes à des matériaux qui normalement adhéreraient à celles-ci. A ce jour, il est connu d'utiliser des compositions photoréticulables et/ou photopolymérisables cationiques pour obtenir des revêtements à propriétés  
20 anti-adhérentes constitués d'huiles ou résines silicones fonctionnalisées avec des fonctions époxyde(s), alcénylether(s), oxétane(s), etc.

Les revêtements anti-adhérents sont utiles pour de nombreuses applications où il est nécessaire de rendre non-adhérent à d'autres matériaux  
25 une surface ou un matériau qui normalement adhérerait à eux.

Par exemple, les compositions silicones sont utilisées comme revêtements pour papiers anti-adhérents et peuvent ainsi être associées à des éléments adhérents pouvant être facilement libérés sans perdre leurs propriétés adhérentes, ces éléments pouvant être des adhésifs sensibles à la pression pour  
30 étiquettes, stratifiés décoratifs, ruban de transfert, etc.

Les revêtements anti-adhérents à base de silicone appliqués sur papier, polyéthylène, polypropylène, polyester et autres supports de ce type, sont

également utiles comme surfaces anti-adhérentes pour des applications de manipulations de la nourriture et d'emballage industriel. Par exemple, lorsqu'une étiquette est revêtue d'un adhésif et associée à un support non adhérent, il est souhaitable que celle-ci soit facilement séparée lors de son emploi, sans que sa

5 qualité d'adhésion soit diminuée par le fait qu'elle ait été séparée du support. Le même principe s'applique à certains rubans présentant un coté non-adhérent et un coté adhérent et qui sont fournis en bobines. En effet, il est nécessaire que le ruban se déroule facilement et conserve ses caractéristiques d'adhésion du coté adhérent après une durée élevée de stockage et éventuellement une pression

10 élevée entre le coté adhésif et le coté anti-adhérent, dans la mesure notamment où ces bobines peuvent atteindre parfois plus d'un mètre de diamètre. On essaie d'obtenir ces résultats en revêtant le support non-adhérent ou le coté non-adhérent du ruban d'une composition anti-adhérente à base de silicone qui viendra en contact par la suite de façon réversible avec l'adhésif.

15

Il apparaît donc nécessaire que les revêtements anti-adhérents à base de silicone, lorsque associés à des adhésifs, confèrent à ces associations appelées complexes silicone/adhésif une force de décollement faible, stable au cours du temps, et stable quelle que soit la pression exercée entre le revêtement anti-

20 adhérent et l'adhésif, tout en assurant à ce dernier également des propriétés constantes d'adhésion.

25

D'autre part, les revêtements anti-adhérents doivent remplir d'autres conditions au mieux, et notamment, elles doivent durcir rapidement et le photoamorceur doit être sélectionné pour être miscible aux silicones de la composition.

30

Ces objectifs sont précisément atteints et optimisés selon la présente invention. En effet, les compositions silicones mises au point sont spécifiquement adaptées pour la préparation de revêtements anti-adhérents et confèrent aux complexes silicone / adhésif une force de décollement faible; cette force de décollement étant stable au stockage au cours du temps et stable

quelle que soit la pression exercée entre le revêtement anti-adhérent et l'adhésif. D'autres avantages ressortiront à la lecture de la description.

5 Ainsi, la présente invention a pour objet une composition réticulable et/ou polymérisable pour revêtement anti-adhérent à base de silicone, durcissable sous irradiation, caractérisé en ce qu'elle comprend :

10 (a) au moins un polyorganosiloxane liquide A ayant une viscosité d'environ 10 à 10000 mPa.s à 25 °C et porteur d'une fonction *Fa* réticulable et/ou polymérisable sur au moins un motif M et/ou T, et/ou d'au moins une fonction *Fa* réticulable et/ou polymérisable sur au moins un motif D,

15 (b) au moins un polyorganosiloxane liquide B ayant une viscosité d'environ 10 à 10000 mPa.s à 25 °C et porteur d'au moins 2 fonctions *Fb* réticulables et/ou polymérisables sur au moins un motif M,

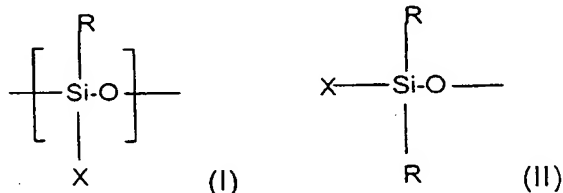
(c) et une quantité efficace d'un photoamorceur cationique constitué d'au moins un borate d'onium.

20 En général, l'irradiation est réalisée sous rayonnement U.V. et/ou sous faisceau d'électrons. Pour le rayonnement U.V., on utilise une longueur d'onde comprise entre 200 et 400 nanomètres de préférence entre 230 et 360 nanomètres. La durée d'irradiation peut être courte, c'est-à-dire inférieure à 1 seconde et, de l'ordre de quelques centièmes de seconde pour les faibles épaisseurs de revêtements. Le temps de durcissement se règle (a) par le  
25 nombre de lampes U.V. utilisées, (b) par la durée d'exposition aux U.V. et/ou (c) par la distance entre la composition et la lampe U.V. Pour le faisceau d'électrons, on citera à titre d'exemples d'appareils utilisables, ceux à faisceau d'électrons pulsées ("*Scanned Electron Beam Accelerator*") et ceux à faisceau d'électrons en rideau ("*Electron Curtain Accelerator*").

30

Pour la silicone A, les fonctions réticulables et/ou polymérisables *Fa* sont choisies parmi le groupe constitué des fonctions époxy, et/ou alcénylether et/ou oxétane et/ou dioxolane. De préférence, la fonction *Fa* est une fonction de type époxy.

Dans le cadre de l'invention, le polyorganosiloxane A utilisé est linéaire et constitué de motifs D(i) de formule (I) et terminé par des motifs M(ii) de formule (II), ou est cyclique et constitué de motifs D(i) de formule (I) représentées ci-dessous :



dans lesquelles :

(1) les symboles R, semblables ou différents, représentent :

- (i) un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant 1 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un halogène, de préférence le fluor, les radicaux alkyle étant de préférence méthyle, éthyle, propyle, octyle et 3,3,3-trifluoropropyle,
  - (ii) un radical cycloalkyle contenant entre 5 et 8 atomes de carbone cycliques, éventuellement substitué,
  - (iii) un radical aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone pouvant être substitué, de préférence phényle ou dichlorophényle,
  - (iv) une partie aralkyle ayant une partie alkyle contenant entre 5 et 14 atomes de carbone et une partie aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone, substituée éventuellement sur la partie aryle par des halogènes, des alkyles et/ou des alkoxyes contenant 1 à 3 atomes de carbone,
  - (v) un groupement hydroxyle OH ou un groupement alkoxye contenant de 1 à 8 atomes de carbone
  - (vi) un radical hydrogène,
- (2) les symboles X sont semblables ou différents et représentent :
- (i) un groupement R,

(ii) et/ou un groupement *Fa* organofonctionnel réticulable et/ou polymérisable, de préférence un groupement époxyfonctionnel, oxétanefonctionnel, dioxolanefonctionnel et/ou alcénylétherfonctionnel, relié au silicium du polyorganosiloxane par l'intermédiaire d'un radical divalent contenant de 2 à 20 atomes de carbone et pouvant contenir au moins un hétéroatome, de préférence de l'oxygène,

(iii) avec l'un au moins des symboles *Fa* dans un des motifs (I).

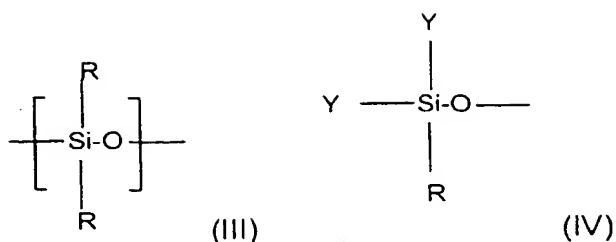
De préférence, les symboles *R* correspondent aux définitions (1)(i) à (1)(iv) données ci-dessus.

Les polyorganosiloxanes *A* linéaires peuvent être des huiles de viscosité dynamique à 25°C, de l'ordre de 10 à 10 000 mPa.s à 25°C (mesurée à l'aide d'un viscosimètre BROOKFIELD, selon la norme AFNOR NFT 76 102 de février 1972), généralement de l'ordre de 20 à 5 000 mPa.s à 25°C et, plus préférentiellement encore, de 20 à 600 mPa.s à 25°C, ou des gommes présentant une masse moléculaire de l'ordre de 1 000 000.

Lorsqu'il s'agit de polyorganosiloxanes *A* cycliques, ceux-ci sont constitués de motifs (I) qui peuvent être, par exemple, du type dialkylsiloxo, alkylarylsiloxo, (alkyl)(groupe *Fa*)siloxo, ou (aryl)(groupe *Fa*)siloxo. Ces polyorganosiloxanes cycliques présentent une viscosité de l'ordre de 1 à 5 000 mPa.s.

Pour la silicone *B*, les fonctions réticulables et ou polymérisables *Fb* sont choisies parmi le groupe constitué des fonctions époxy, et/ou alcényléther et/ou oxétane et/ou dioxolane. De préférence, la fonction *Fb* est une fonction de type époxy.

Dans le cadre de l'invention, le polyorganosiloxane *B* est linéaire et constitué de motifs D(iii) de formule (III) et terminé par des motifs M(iv) de formule (IV) représentées ci-dessous :



dans lesquelles :

(1') les symboles R, semblables ou différents, représentent :

- (i) un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant 1 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un halogène, de préférence le fluor, les radicaux alkyle étant de préférence méthyle, éthyle, propyle, octyle et 3,3,3-trifluoropropyle,
- (ii) un radical cycloalkyle contenant entre 5 et 8 atomes de carbone cycliques, éventuellement substitué,
- (iii) un radical aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone pouvant être substitué, de préférence phényle ou dichlorophényle,
- (iv) une partie aralkyle ayant une partie alkyle contenant entre 5 et 14 atomes de carbone et une partie aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone, substituée éventuellement sur la partie aryle par des halogènes, des alkyles et/ou des alkoxyes contenant 1 à 3 atomes de carbone,
- (v) un groupement hydroxyle OH ou un groupement alcoxye contenant de 1 à 8 atomes de carbone,
- (vi) et un radical hydrogène;

(2') les symboles Y sont semblables ou différents et représentent :

- (i) un groupement R,
- (ii) et / ou un groupement organofonctionnel Go réticulable et / ou polymérisable, de préférence un groupement époxyfonctionnel, oxétanefonctionnel, dioxolanefonctionnel et / ou alcénylétherfonctionnel, relié au silicium du polyorganosiloxane par l'intermédiaire d'un radical divalent

contenant de 2 à 20 atomes de carbone et pouvant contenir au moins un hétéroatome, de préférence de l'oxygène,

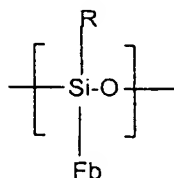
(iii) avec l'un au moins des symboles Fb, et de préférence deux symboles Fb dans un des motifs (IV).

5 De préférence, les symboles R correspondent aux définitions (1')(i) à (1')(iv) données ci-dessus.

Selon une première variante avantageuse de la présente invention, le polyorganosiloxane B porte au moins 2 motifs M avec au moins 2 fonctions Fb.

10

Selon une deuxième variante avantageuse de la présente invention, le polyorganosiloxane B porte en outre au moins une fonction Fb sur au moins un motif D de formule :



15 dans laquelle Fb et R sont de définitions identiques à celles données précédemment.

Selon une variante avantageuse de l'invention, les polyorganosiloxanes B utilisés comportent moins de 1000 motifs D(iii) , de préférence de 10 à 500 motifs D(iii) et plus particulièrement de 20 à 300 motifs D(iii).

20

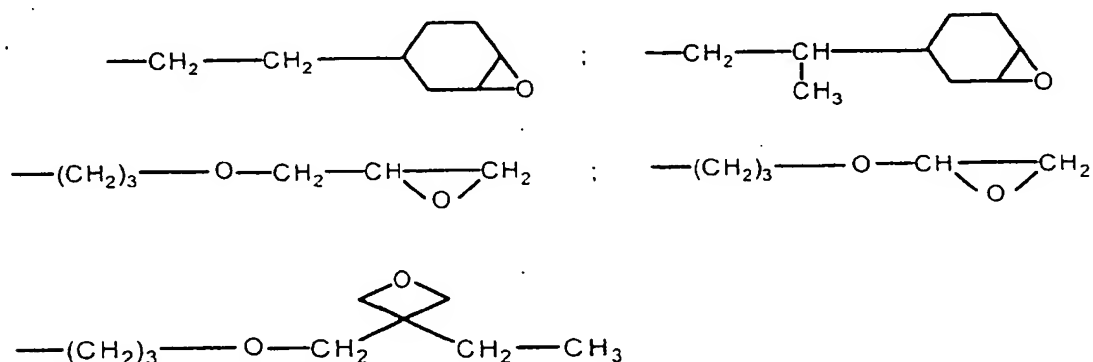
Selon une variante avantageuse de l'invention, les polyorganosiloxanes B utilisés comportent 4 à 10 groupements organofonctionnels par chaîne macromoléculaire.

25 Les polyorganosiloxanes B linéaires sont en général des huiles de viscosité dynamique de l'ordre de 10 à 10 000 mPa.s à 25°C, préférentiellement de l'ordre de 20 à 5 000 mPa.s à 25°C et, plus particulièrement encore, de 20 à 600 mPa.s à 25°C.

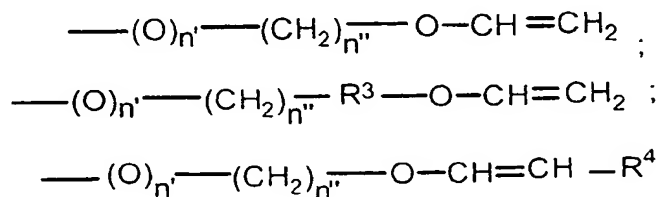


Les fonctions réactives *Fa* et *Fb* peuvent être de structures très variées. Comme exemples de radicaux divalents reliant un groupement fonctionnel *Fa* ou *Fb* du type époxy et/ou oxétane, on peut citer ceux inclus dans les formules

5 suivantes :



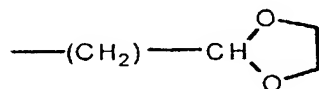
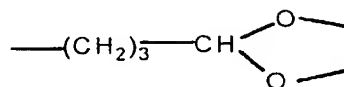
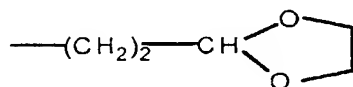
10 S'agissant des groupements fonctionnels *Fa* ou *Fb* du type alcényléther, on peut mentionner ceux contenus dans les formules suivantes :



dans lesquelles :

- $n'$  représente 0 ou 1 et  $n''$  un entier compris entre 1 et 5
- 15 •  $R^3$  représente :
  - un radical alkylène linéaire, ramifié ou cyclique en  $C_1$ - $C_{12}$ , éventuellement substitué,
  - ou un radical arylène en  $C_5$ - $C_{12}$ , de préférence phénylène, éventuellement substitué, de préférence par un à trois groupements alkyles en  $C_1$ - $C_6$ .
- 20 •  $R^4$  représente un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $C_1$ - $C_6$ .

S'agissant des groupements fonctionnels *Fa* ou *Fb* de type dioxolane, on peut citer ceux contenus dans les formules suivantes :

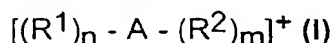


5

**R10** Le borate d'onium utilisé dans le cadre de la présente invention est judicieusement choisi; en effet, il doit être miscible aux constituants silicones (A) et (B) et donc il doit être capable de bien se dissoudre ou de se disperser dans la composition selon l'invention. Ce borate d'onium est choisi parmi les borates d'onium d'un élément des groupes 15 à 17 de la classification périodique [Chem. & Eng. News, vol.63, N° 5, 26 du 4 février 1985] dont :

■ l'entité cationique du borate est sélectionnée parmi :

(1'') les sels d'onium de formule (I) :



15 formule dans laquelle :

- A représente un élément des groupes 15 à 17 tels que par exemples : I, S, Se, P ou N,
- $\text{R}^1$  représente un radical aryle carbocyclique ou hétérocyclique en  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ , ledit radical hétérocyclique pouvant contenir comme hétéroéléments de l'azote ou du soufre,
- $\text{R}^2$  représente  $\text{R}^1$  ou un radical alkyle ou alkényle linéaire ou ramifié en  $\text{C}_1\text{-C}_{30}$  ; lesdits radicaux  $\text{R}^1$  et  $\text{R}^2$  étant éventuellement substitués par un groupement alcoxy en  $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ , alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ , nitro, chloro, bromo, cyano, carboxy, ester ou mercapto,
- n est un nombre entier allant de 1 à  $v + 1$ , v étant la valence de l'élément A,
- m est un nombre entier allant de 0 à  $v - 1$  avec  $n + m = v + 1$ ,

20

25

(2'') les sels d'oxoisoithiochromanium décrits dans la demande de brevet WO 90/11303, notamment le sel de sulfonium du 2-éthyl-4-oxoisoithiochromanium ou de 2-dodécyl-4-oxoisoithio-chromanium,

■ et l'entité anionique borate a pour formule  $[BX'_a R^3_b]^-$  dans laquelle :

5 - a et b sont des nombres entiers allant pour a de 0 à 3 et pour b de 1 à 4 avec  $a + b = 4$ ,

- les symboles  $X'$  représentent :

\* un atome d'halogène (chlore, fluor) avec  $a = 0$  à 3,

\* une fonction OH avec  $a = 0$  à 2,

10 - les symboles  $R^3$ , identiques ou différents, représentent :

▷ un radical phényle substitué par au moins un groupement électroattracteur tels que par exemples  $OCF_3$ ,  $CF_3$ ,  $NO_2$ ,  $CN$ , et/ou par au moins 2 atomes d'halogène (fluor tout particulièrement), et ce lorsque l'entité cationique est un onium d'un élément des groupes 15 à 17,

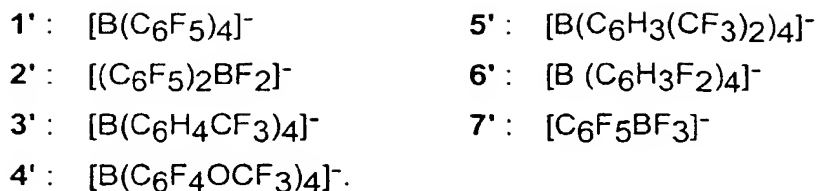
15 ▷ un radical phényle substitué par au moins un élément ou un groupement électroattracteur notamment atome d'halogène (fluor tout particulièrement),  $CF_3$ ,  $OCF_3$ ,  $NO_2$ ,  $CN$ , et ce lorsque l'entité cationique est un complexe organométallique d'un élément des groupes 4 à 10

20 ▷ un radical aryle contenant au moins deux noyaux aromatiques tels que par exemples biphenyle, naphtyle, éventuellement substitué par au moins un élément ou un groupement électroattracteur, notamment un atome d'halogène (fluor tout particulièrement),  $OCF_3$ ,  $CF_3$ ,  $NO_2$ ,  $CN$ , quelle que soit l'entité cationique.

25 Sans que cela ne soit limitatif, sont données ci-après plus de précisions quant aux sous-classes de borate d'onium plus particulièrement préférées dans le cadre de l'utilisation conforme à l'invention.

Selon une première variante préférée de l'invention, les espèces de l'entité anionique borate qui conviennent tout particulièrement sont les suivantes :

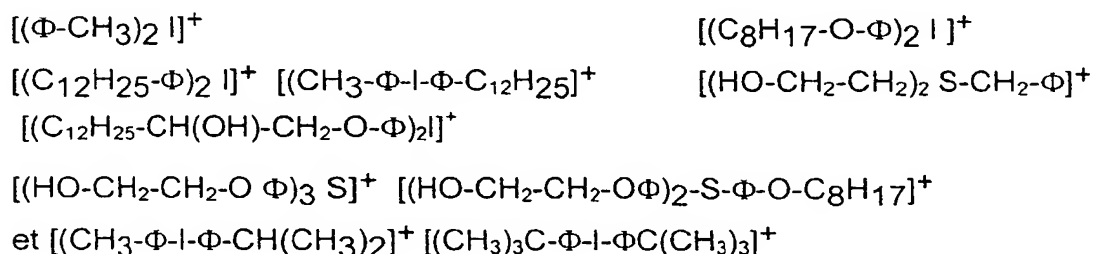
11



5

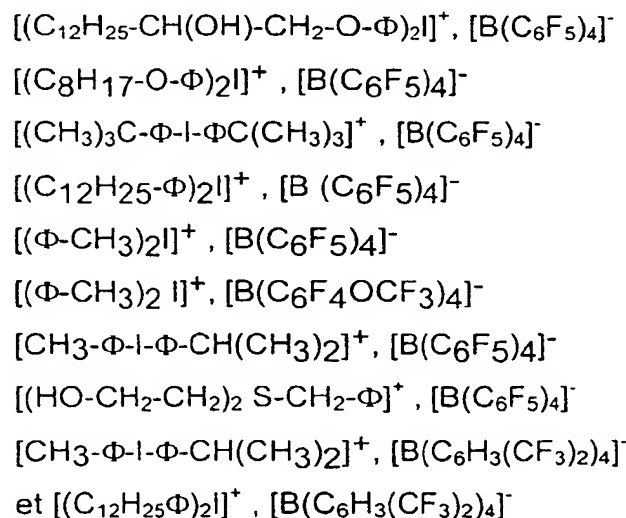
Selon une deuxième variante préférée de l'invention, les sels d'onium (1) utilisables sont décrits dans de nombreux documents notamment dans les brevets US-A-4 026 705, US-A-4 032 673, US-A-4 069 056, US-A-4 136 102, US-A-4 173 476. Parmi ceux-ci on privilégiera tout particulièrement les cations

10 suivants :



15

En accord avec ces deux variantes préférées, on peut citer, à titre d'exemples de photoamorceurs du type borates d'onium, les produits suivants :



20

25

30

Un second aspect de la présente invention concerne un complexe silicone anti-adhérent / adhésif comprenant au moins un revêtement silicone appliqué sur un premier support et un revêtement adhésif appliqué sur un second

support, caractérisé en ce que ledit revêtement silicone dérive d'un mélange de polyorganosiloxane(s) (A) et (B) en présence d'un photomorceur miscible tel que défini précédemment.

5 Selon une première variante, les deux supports sont constitués de deux matériaux distincts, disposés de manière à ce que le revêtement de silicone du premier support soit en contact avec le revêtement adhésif du second support. Ce mode de réalisation est en particulier illustré par des systèmes dits étiquettes autocollantes associées à un support non-adhérent. Dans ce cas particulier, la force de décollement de l'interface silicone/adhésif s'exerce lors de la séparation  
10 des deux supports.

Dans une seconde variante, les deux supports sont constitués respectivement par chacune des deux faces d'un même matériau. Ce second mode de réalisation est en particulier illustré par les systèmes dits rubans adhésifs. Le revêtement anti-adhérent, c'est-à-dire à base de la matrice silicone  
15 et le revêtement adhésif sont mis en contact lors de l'enroulement du support sur lui-même. Dans ce cas, la force de décollement s'exerce au niveau de l'interface silicone/adhésif sous l'effet de la séparation d'une face inférieure avec une face supérieure du matériau.

20 En ce qui concerne le revêtement adhésif, il peut être de nature très diverse dans la mesure où il est compatible chimiquement avec le revêtement silicone.

Dans le cadre de la présente invention, on peut notamment le choisir parmi les adhésifs de type acrylique, gommes naturelles ou synthétiques et/ou  
25 latex.

D'une manière générale, les revêtements adhésifs déposés à la surface d'une grande variété de matériaux de façon à obtenir des étiquettes, des rubans ou tout autre matériau autocollant dérivent d'émulsions dites émulsions adhésives sensibles à la pression (PSA). Elles confèrent au matériau la faculté  
30 d'adhérer à la surface d'un support, sans nécessiter une autre activation qu'une faible pression.

Les monomères, mis en œuvre pour préparer les PSA, sont sélectionnés en fonction de leur température de transition vitreuse,  $T_g$ , pour conférer aux polymères les incorporant, le comportement attendu en termes d'adhérence et de viscoélasticité. A cet effet, les monomères possèdent avantageusement une

5 température de transition vitreuse suffisamment basse, généralement comprise entre  $-70$  et  $-10$  °C et de préférence est inférieure à  $-30$  C.

Plus précisément, ces monomères sont choisis dans le groupe constitué

- des esters(méth)acryliques comme les esters de l'acide acrylique et de l'acide méthacrylique avec les alcanols en  $C_1$ - $C_{12}$  hydrogénés ou fluorés, de
- 10 préférence  $C_1$ - $C_8$ , notamment l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylehexyle, l'acrylate de tert-butyle, l'acrylate d'hexyle, l'acrylate d'heptyle, l'acrylate d'octyle, l'acrylate d'iso-octyle, l'acrylate de décyle, l'acrylate de dodécyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate
- 15 de n-butyle, le méthacrylate d'isobutyle ;
- des nitriles vinyliques dont plus particulièrement ceux ayant de 3 à 12 atomes de carbone, comme en particulier l'acrylonitrile et le méthacrylonitrile ;
- des esters vinyliques d'acide carboxylique comme l'acétate de vinyle, le versatate de vinyle, le propionate de vinyle,
- 20 – les acides mono- et di- carboxyliques insaturés éthyléniques comme l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide maléique, l'acide fumarique et les mono- et di-alkylesters des acides mono- et di-carboxyliques du type cité avec les alcanols ayant de préférence 1 à 8 atomes de carbone et leurs dérivés N-substitués,
- 25 – les amides des acides carboxyliques insaturés comme l'acrylamide, le méthacrylamide, le N-méthylolacrylamide ou méthacrylamide, les N-alkylacrylamides,
- les monomères éthyléniques comportant un groupe acide sulfonique et ses sels alcalins ou d'ammonium par exemple l'acide vinylsulfonique, l'acide
- 30 vinylbenzènesulfonique, l'acide alpha-acrylamido méthylpropane-sulfonique, le 2-sulfoéthylène-méthacrylate,

- les monomères éthyléniques insaturés comportant un groupe amino secondaire, tertiaire ou quaternaire, ou un groupe hétérocyclique contenant de l'azote tels que par exemples les vinylpyridines, le vinylimidazole, les (méth)acrylates d'aminoalkyle et les (méth)acrylamides d'aminoalkyle comme le  
5 diméthylaminoéthyl-acrylate ou diméthylaminoéthyl-méthacrylate, le ditertiobutylaminoéthyl-acrylate ou le ditertiobutylaminoéthyl-méthacrylate, le diméthylaminométhyl-acrylamide ou diméthylaminométhyl-méthacrylamide,
  - les monomères zwitterioniques comme par exemple l'acrylate de sulfopropyl(diméthyl)aminopropyle,
- 10 - les monomères éthyléniques portant un groupement sulfate,
  - les monomères éthyléniques portant une ou plusieurs fonction(s) phosphate et/ou phosphonate,
  - et leurs mélanges.

15 Classiquement, les PSA sont obtenues par polymérisation majoritairement de monomères acrylates d'alkyle qui sont généralement présents à raison de 50 à environ 99 % et de préférence à raison de 80 à 99 % en poids et de monomères polaires copolymérisables comme par exemple de l'acide acrylique, en proportions plus réduites.

20

Un troisième aspect de la présente invention concerne l'utilisation de polyorganosiloxane de type B tel que décrit précédemment pour la stabilisation des forces de décollement d'un complexe silicone / adhésif tel que défini ci-dessus par introduction d'un tel polyorganosiloxane de type B dans la  
25 composition durcissable à base de silicone de type A et de photoamorceur selon l'invention.

Dans le cadre de la présente invention, on obtient une force de décollement généralement inférieure à 20 g / cm, et plus fréquemment une force  
30 de décollement inférieure à 10 g / cm.

En général, la force nécessaire pour décoller le revêtement silicone anti-adhérent de l'adhésif évolue au plus d'un facteur inférieur à 4 et plus

fréquemment inférieur à 2, à l'issue du test de vieillissement de 7 jours à 70°C, représentatif d'un vieillissement de 6 mois.

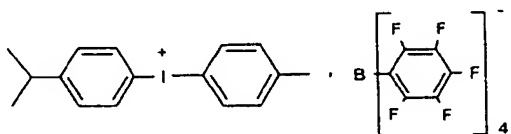
Cette force de décollement également n'évolue pas, et au plus évolue d'un facteur inférieur à 2, quelle que soit la pression exercée entre l'adhésif et le revêtement silicone anti-adhérent.

10

Les Exemples et Tests suivants sont donnés à titre illustratif. Ils permettent notamment de mieux comprendre l'invention et de faire ressortir certains de ses avantages et d'illustrer quelques-unes de ses variantes de réalisation.

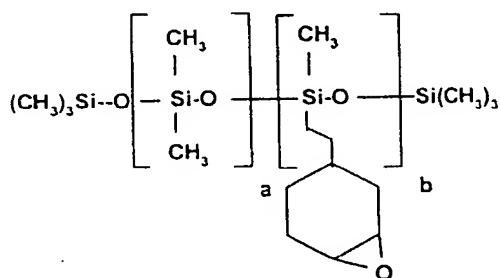
### Produits utilisés.

Le photoamorceur utilisé est en solution à 18% dans l'isopropanol et correspond à la formule :

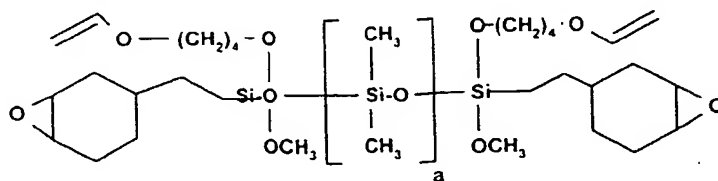


15

La silicone (A) utilisée en association avec la silicone de type (B) est de formule moyenne ci dessous où  $a = 80$  et  $b = 7$  :



La silicone (B) est de formule moyenne ci- dessous où  $a = 180$  :



20



**Exemples 1 à 4 : préparation des compositions photoréticulables.**

Les compositions sont préparées à partir d'un mélange de 100 parties en poids d'un mélange de polymères (A) (300cps) et (B) (1200cps) auquel sont ajoutées 2,5 parties en poids d'une solution du photoamorceur dans de l'isopropanol à 18%.

Exemples	Polymère (A) parties	Polymère(B) parties	Photoamorceur parties
1 (référence)	100	0	2,5
2	90	10	2,5
3	66	33	2,5
4	33	66	2,5

**Tests.**

10 **A. Revêtements silicones anti-adhérents obtenus à partir des compositions 1 à 4.**

Ces compositions sont photopolymérisées après application sur film polyester de type Mylar®.

15 Chaque composition est appliquée à l'aide d'une machine d'enduction manuelle (*Euclide Tool and Machine*); le dépôt effectué est de l'ordre 1 g /m<sup>2</sup>.

La composition appliquée est ensuite exposée sous irradiation U.V. à une vitesse de défilement de 100 m/min et en présence d'une lampe à arc à vapeur de mercure de puissance 120W/cm (société IST)

20 **B.. Complexe revêtement silicone anti-adhérent /Adhésif.**

Chaque revêtement silicone anti-adhérent est ensuite mis en contact avec un ruban adhésif de type Beiersdorf TESA®4970 puis testé selon les modes opératoires décrits ci-dessous.

C. Modes opératoires.

On mesure les forces de décollement des différents complexes revêtement / adhésif obtenus :

- (i) initialement.
- 5 (ii) après stockage pendant 20 h à 20°C selon le test normalisé FINAT3 sous une force de 70g / cm avec une vitesse de décollement de 300mm/min.
- (iii) après 1 jour à 70°C simulant un vieillissement de 1 à 3 mois à 20°C dans des conditions de pression de 70g /cm (FINAT10).
- 10 (iv) et après simulation d'un vieillissement de 6 mois des complexes revêtement / adhésif pendant 7 jours à 70°C.

D. Résultats.

Complexe revêtement / adhésif issu des exemples	Valeur initiale g / m	FINAT 3* g / cm	FINAT 10* g / cm	7 jours à 70°C* g / cm
1(référence)	8	12,7	21	33,8
2	6,5	11	15,6	19,7
3	5	7,9	11	15,6
4	4,5	5,6	8,3	13,8

REVENDICATIONS.

1. Composition de revêtement à base de silicone, durcissable sous irradiation, caractérisée en ce qu'elle comprend :

5 (a) au moins un polyorganosiloxane liquide A ayant une viscosité d'environ 10 à 10000 mPa.s à 25 °C et porteur d'une fonction *Fa* réticulable et/ou polymérisable sur au moins un motif M et/ou T, et/ou d'au moins une fonction *Fa* réticulable et/ou polymérisable sur au moins un motif D,

10 (b) au moins un polyorganosiloxane linéaire liquide B ayant une viscosité d'environ 10 à 10000 mPa.s à 25 °C et porteur d'au moins 2 fonctions *Fb* réticulables et/ou polymérisables sur au moins un motif M,

15 (c) et une quantité efficace d'un photoamorceur cationique constitué d'au moins un borate d'onium.

2. Composition selon la revendication précédente caractérisée en ce que le pyorganosiloxane A comprend d'au moins une fonction *Fa* réticulable et/ou polymérisable sur les motifs D et/ou T,

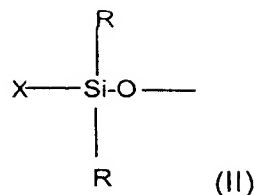
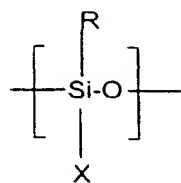
20

3. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que la fonction *Fa* est choisie parmi le groupe constitué des fonctions époxy, et/ou alcénylether et/ou oxétane et/ou dioxolane.

25

4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que le polyorganosiloxane A est linéaire et constitué de motifs de formule (I) et terminé par des motifs de formule (II), ou est cyclique et constitué de motifs de formule (I) représentées ci-dessous :

30



dans lesquelles :

(1) les symboles R, semblables ou différents, représentent :

- 5 (i) un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant 1 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un halogène, de préférence le fluor, les radicaux alkyle étant de préférence méthyle, éthyle, propyle, octyle et 3,3,3-trifluoropropyle,
- (ii) un radical cycloalkyle contenant entre 5 et 8 atomes de carbone cycliques, éventuellement substitué,
- 10 (iii) un radical aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone pouvant être substitué, de préférence phényle ou dichlorophényle,
- (iv) une partie aralkyle ayant une partie alkyle contenant entre 5 et 14 atomes de carbone et une partie aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone, substituée éventuellement sur la partie aryle par des halogènes, des alkyles et/ou des alkoxydes contenant
- 15 1 à 3 atomes de carbone,
- (v) un groupement hydroxyle OH ou un groupement alcoxyde contenant de 1 à 8 atomes de carbone
- (vi) un radical hydrogène,

20 (2) les symboles X sont semblables ou différents et représentent :

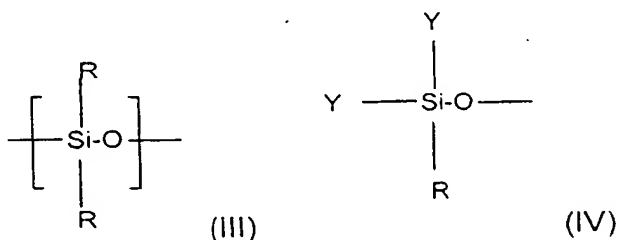
- (i) un groupement R,
- (ii) et/ou un groupement Fa organofonctionnel réticulable et/ou polymérisable, de préférence un groupement époxyfonctionnel, oxétanefonctionnel, dioxolanefonctionnel et/ou alcénylétherfonctionnel, relié au silicium du polyorganosiloxane par l'intermédiaire d'un radical divalent contenant de 2 à 20 atomes de
- 25

carbone et pouvant contenir au moins un hétéroatome, de préférence de l'oxygène,

(iii) avec l'un au moins des symboles Fa dans un des motifs (I).

5 5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que la fonction *Fb* est choisie parmi le groupe constitué des fonctions époxy, et/ou alcénylether et/ou oxétane et/ou dioxolane.

10 6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que le polyorganosiloxane B est constitué de motifs de formule (III) et terminé par des motifs de formule (IV) représentées ci-dessous :



15 dans lesquelles :

(1') les symboles R, semblables ou différents, représentent :

(i) un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant 1 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un halogène, de préférence le fluor, les radicaux alkyle étant de préférence méthyle, éthyle, propyle, octyle et 3,3,3-trifluoropropyle,

(ii) un radical cycloalkyle contenant entre 5 et 8 atomes de carbone cycliques, éventuellement substitué,

(iii) un radical aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone pouvant être substitué, de préférence phényle ou dichlorophényle,

(iv) une partie aralkyle ayant une partie alkyle contenant entre 5 et 14 atomes de carbone et une partie aryle contenant entre 6 et

12 atomes de carbone, substituée éventuellement sur la partie aryle par des halogènes, des alkyles et/ou des alkoxyles contenant 1 à 3 atomes de carbone,

5 (v) un groupement hydroxyle OH ou un groupement alcoyle contenant de 1 à 8 atomes de carbone,

(vi) et un radical hydrogène;

(2') les symboles Y sont semblables ou différents et représentent :

(i) un groupement R,

10 (ii) et/ou un groupement organofonctionnel Go réticulable et/ ou polymérisable, de préférence un groupement époxyfonctionnel, oxétanefonctionnel, dioxolanefonctionnel et/ou alcénylétherfonctionnel, relié au silicium du polyorganosiloxane par l'intermédiaire d'un radical divalent contenant de 2 à 20 atomes de carbone et pouvant contenir au moins un hétéroatome, de  
15 préférence de l'oxygène,

(iii) avec l'un au moins des symboles Fb, et de préférence deux symboles Fb dans un des motifs (IV).

20 7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que le polyorganosiloxane B porte au moins 2 motifs M avec au moins 2 fonctions Fb.

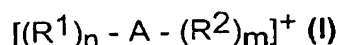
25 8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que le polyorganosiloxane B porte en outre au moins un groupement Fb tel que défini à la revendication 6 sur au moins un motif D.

30 9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que le borate d'onium est choisi par mi les borates d'onium d'un élément des groupes 15 à 17 de la classification périodique ou d'un complexe organométallique d'un élément des groupes 4 à 10 de la

classification périodique dont :

■ l'entité cationique du borate est sélectionnée parmi :

(1'') les sels d'onium de formule (I) :



5 formule dans laquelle :

- A représente un élément des groupes 15 à 17 tels que par exemples : I, S, Se, P ou N,
- R<sup>1</sup> représente un radical aryle carbocyclique ou hétérocyclique en C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, ledit radical hétérocyclique pouvant contenir comme hétéroéléments de l'azote ou du soufre,
- 10 • R<sup>2</sup> représente R<sup>1</sup> ou un radical alkyle ou alkényle linéaire ou ramifié, en C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> ; lesdits radicaux R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> étant éventuellement substitués par un groupement alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>, alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>, nitro, chloro, bromo, cyano, carboxy, ester ou mercapto,
- 15 • n est un nombre entier allant de 1 à v + 1, v étant la valence de l'élément A,
- m est un nombre entier allant de 0 à v - 1 avec n + m = v + 1,

(2'') les sels d'oxoisoithiochromanium, et notamment le sel de sulfonium du 2-éthyl-4-oxoisoithiochromanium ou de 2-dodécyl-4-oxoisoithio-chromanium,

20 ■ et l'entité anionique borate a pour formule [BX'<sub>a</sub> R<sub>b</sub>]<sup>-</sup> dans laquelle :

- a et b sont des nombres entiers allant pour a de 0 à 3 et pour b de 1 à 4 avec a + b = 4,

- les symboles X' représentent :

\* un atome d'halogène (chlore, fluor) avec a = 0 à 3,

25 \* une fonction OH avec a = 0 à 2,

- les symboles R<sup>3</sup> sont identiques ou différents et représentent :

▷ un radical phényle substitué par au moins un groupement électroattracteur tels que par exemples OCF<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, CN, et/ou par au moins 2 atomes d'halogène (fluor tout particulièrement), et ce lorsque l'entité cationique est un onium d'un élément des groupes 15 à 17,

30

- 5           ▷ un radical phényle substitué par au moins un élément ou un groupement électroattracteur notamment atome d'halogène (fluor tout particulièrement),  $\text{CF}_3$ ,  $\text{OCF}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CN}$ , et ce lorsque l'entité cationique est un complexe organométallique d'un élément des groupes 4 à 10
- 10           ▷ un radical aryle contenant au moins deux noyaux aromatiques tels que par exemples biphényle, naphtyle, éventuellement substitué par au moins un élément ou un groupement électroattracteur, notamment un atome d'halogène (fluor tout particulièrement),  $\text{OCF}_3$ ,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CN}$ , quelle que soit l'entité cationique.
- 15           10. Revêtement anti-adhérent susceptible d'être obtenu par réticulation et/ou polymérisation à partir de compositions selon l'une quelconque des revendications précédentes.
- 20           11. Complexe silicone anti-adhérent / adhésif comprenant au moins un revêtement silicone appliqué sur un premier support et un revêtement adhésif appliqué sur un second support, caractérisé en ce que ledit revêtement silicone dérive d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.
- 25           12. Utilisation de polyorganosiloxane(s) de type B tel que définie dans l'une quelconque des revendications 1 et 5 à 8 pour la stabilisation des forces de décollement d'un complexe silicone / adhésif selon la revendication 11.





# RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

2816951

N° d'enregistrement  
nationalFA 596935  
FR 0015016

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	EP 1 010 727 A (RHODIA) 21 juin 2000 (2000-06-21) * revendications 1-14 *	1	C09D183/10 B05D5/08 C09J7/00
A	US 5 340 898 A (CAVEZZAN JACQUES ET AL) 23 août 1994 (1994-08-23) * revendications 1-15 * * colonne 3, ligne 3 - ligne 52 *	1	
A	WO 96 05962 A (AVERY DENNISON CORP) 29 février 1996 (1996-02-29) * revendications 1-3 * * page 5, ligne 22 - page 6, ligne 2 * * page 7, ligne 5 - page 8, ligne 2 *	1	
A	FR 2 731 007 A (RHONE POULENC CHIMIE) 30 août 1996 (1996-08-30) * revendications 1-9 * * page 1, ligne 1 - ligne 14 *	1	
A	WO 93 08238 A (MINNESOTA MINING & MFG) 29 avril 1993 (1993-04-29) * revendications 1,6,8-10 * * page 6, ligne 1 - ligne 29 *	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)  C09D C08K C08L
A	WO 93 20163 A (MINNESOTA MINING & MFG) 14 octobre 1993 (1993-10-14) * revendications 1,10,14 * * page 3, ligne 6 - page 4, ligne 21 *	1	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
16 juillet 2001		Depijper, R	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

EPO FORM 1503 12.99 (P4/C14)

**this Page Blank (uspto)**